

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26784

(P2003-26784A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 63/00		C 0 8 G 63/00	4 D 0 0 4
B 0 9 B 3/00	Z A B	B 2 9 B 17/02	4 F 3 0 1
B 2 9 B 17/02		C 0 8 J 11/00	4 J 0 0 2
C 0 8 J 11/00		C 0 8 K 5/06	4 J 0 2 9
C 0 8 K 5/06		5/1539	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-217746(P2001-217746)

(22) 出願日 平成13年7月18日 (2001.7.18)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 奥平 浩之

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物および接合部材の易解体方法

(57) 【要約】

【課題】熱硬化性および貯蔵安定性に優れ、硬化後、加熱することにより、有毒ガスの発生を伴うことなく軟化または液状化しうる1液型の硬化性樹脂組成物、および該熱硬化性樹脂組成物を用いた接合部材の易解体方法の提供。

【解決手段】分子内に2個以上の水酸基を有する化合物(A)と、分子内に1個以上の酸無水物基を有する化合物(B)と、分子内に2個以上のビニルエーテル基および/またはビニルチオエーテル基を有する化合物(C)と、を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物 (A) と、分子内に 1 個以上の酸無水物基を有する化合物 (B) と、分子内に 2 個以上のビニルエーテル基および／またはビニルチオエーテル基を有する化合物 (C) と、を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】前記化合物 (B) が、分子内に 1 個の酸無水物基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】前記化合物 (B) の有する酸無水物基のモル数の合計に対する前記化合物 (A) の有する水酸基のモル数の合計が、4 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】請求項 1～3 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物を、150～200℃に加熱することにより軟化または液状化させて、該硬化物で接合された部材同士を解体することを特徴とする接合部材の易解体方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化後に加熱することにより、硬化物が軟化または液状化しうる 1 液熱硬化型の硬化性樹脂組成物に関する。また、本発明は、該硬化性樹脂組成物を用いた接合部材の易解体方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境にやさしく、コストも低減できる点から、様々な分野でリサイクル性が要求されている。自動車分野においても、部材をリサイクルするため、ウレタン系接着剤を用いて接着させた部材同士の解体が検討されているが、ウレタン系接着剤を軟化または液状化させるには、200℃超に加熱する必要がある、有毒ガスが発生するなどの問題がある。一方、熱可塑性の接着剤を使用すれば、解体に際して、有毒ガスの発生が抑えられるが、塗布時に加熱装置を必要とするため、作業性が悪かった。また、熱可塑性樹脂製品は、比較的低温で徐々に軟化が始まるため、高温での物性は低く、高温になる部位には使用できないという欠点があった。

【0003】ところで、ビニルエーテル基またはビニルチオエーテル基と、カルボキシル基とからなるヘミアセタールエステル結合（またはヘミアセタールチオエステル結合）は、熱分解温度以下で解離するものであり、該解離温度未満では、その結合は安定であることが知られている（Chemical Abstract 43,6576d,1949）。また、特開平 4-72324 号公報では、ビニルエーテル基を有する化合物と、カルボキシル基とを有する化合物とを含有する熱硬化性樹脂組成物が記載されている。しかし、該熱硬化性樹脂組成物は 2 液型であり、ビニルエーテル基と、カルボキシル基とは反応性が非常に高いため、これらの基が容器内に共存する組成物においては、貯蔵中

にこれらが反応し、ゲル化し、可使時間が短くなる等の問題を生じるため、1 液型としては使用することができない。また、該公報には、硬化物が容易に軟化または液状化しうることにについては述べられていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱硬化性および貯蔵安定性に優れており、硬化前は液状であるため作業性がよく、硬化後は、加熱することにより、有毒ガスの発生を伴うことなく軟化または液状化しうる 1 液型の硬化性樹脂組成物、および該熱硬化性樹脂組成物を用いた接合部材の易解体方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第 1 の態様は、分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物 (A) と、分子内に 1 個以上の酸無水物基を有する化合物 (B) と、分子内に 2 個以上のビニルエーテル基および／またはビニルチオエーテル基を有する化合物 (C) とを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物である。前記化合物 (B) は、分子内に 1 個の酸無水物基を有する化合物であることが好ましい。また、前記化合物 (B) の有する酸無水物基のモル数の合計に対する前記化合物 (A) の有する水酸基のモル数の合計が、4 以下であることが好ましい。

【0006】本発明の第 2 の態様は、前記いずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物を、150～200℃に加熱することにより軟化または液状化させて、該硬化物で接合された部材同士を解体することを特徴とする接合部材の易解体方法である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の第 1 の態様の硬化性樹脂組成物は、分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物 (A)（以下「化合物 (A)」ともいう。）と、分子内に 1 個以上の酸無水物基を有する化合物 (B)（以下「化合物 (B)」ともいう。）と、分子内に 2 個以上のビニルエーテル基および／またはビニルチオエーテル基を有する化合物 (C)（以下「化合物 (C)」ともいう。）とを含有することを特徴としている。

【0008】化合物 (A) は、1 分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物である（以下「ポリオール化合物」ともいう。）。1 分子内に 2 個以上の水酸基を有すれば、架橋密度が高く、硬化物の物性に優れる。高分子ポリオール化合物を用いる場合は、用途、要求される硬化物の物性等に応じて、水酸基数を任意に設定できる。このような 1 分子内に複数の水酸基を有する化合物であれば、特に限定されず、低分子量の化合物でも、高分子化合物（以下、プレポリマーを含む）でも用いることができる。

【0009】このようなポリオール化合物としては、例えば、ポリオール類、アルカノールアミン類、エポキシ

ポリオール類等が挙げられる。ポリオール類としては、エチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、水添ビスフェノールA、グリセリン、ソルビトール、ネオペンチルグリコール、1, 2-および1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 8-オクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、1, 4-ビス-ヒドロキシメチル-シクロヘキサン、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子官能性ポリオール類；ポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリオキシアルキレングリコール樹脂、ウレタン樹脂等または、これらのプレポリマー等の高分子ポリオール類が挙げられる。アルコールアミン類としては、エタノールアミン、プロパノールアミン等が、また、多価フェノール類としては、レゾルシン、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF）等が挙げられる。

【0010】これらのポリオール化合物のなかでは、グリセリン、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-および1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ビス-ヒドロキシメチル-シクロヘキサン、トリメチロールプロパンまたは前記した各種の高分子ポリオール類が好ましく用いられる。グリセリンもしくはトリメチロールプロパンの低分子官能性ポリオール類またはポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリオキシアルキレングリコール樹脂もしくはウレタン樹脂の高分子ポリオール類が、より好ましく用いられる。特に、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオールが好ましく用いられる。

【0011】ポリオール化合物として前記の高分子ポリオール類を用いる場合の高分子ポリオール類の主鎖の分子量は、特に限定されず、組成物の性能、用途等に応じて任意の分子量とすることができる。硬化性の観点からは、高分子ポリオール類の主鎖の分子量は100~10,000が好ましく、120~8,000がより好ましく、150~6,000が特に好ましい。分子量が高すぎると、反応性が低くなるため、硬化速度が遅くなるからである。また、前記のポリオール化合物は1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。この場合の混合比は、要求される硬化物の物性、用途等に応じて任意の比率とすることができる。

【0012】化合物(B)は、分子内に1個以上の酸無水物基を有する化合物である。酸無水物基は、脂肪族または芳香族系のカルボン酸の酸無水物基であれば特に限

定されない。化合物(B)としては、このような酸無水物基を分子内に1個以上有する化合物であれば特に限定されないが、分子内に1個の酸無水物基を有する化合物であることが好ましい。分子内に1個の酸無水物基を有する化合物を用いることにより、結晶性が上がらず、室温で液状のものが多く、水酸基と酸無水物基との反応が起こりやすいためである。

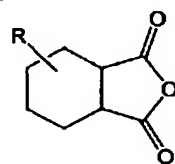
【0013】化合物(B)としては、例えば、以下のような化合物が挙げられる。

- 1) 無水コハク酸、無水マレイン酸、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリセバシン酸無水物などの飽和または不飽和の脂肪族ジカルボン酸無水物、
- 2) テトラヒドロ無水フタル酸(4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物)、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸1, 2-無水物、無水ヘット酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸などの飽和または不飽和の脂環式多価カルボン酸無水物、
- 3) 無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロリメット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物。なお、これらの化合物は、アルキル基、アルケニル基、アルコキシル基等の置換基を1個または2個以上有していてもよい。

- 【0014】これらの化合物(B)のなかでは、上記化合物(A)との反応性の観点からは、脂環式多価カルボン酸無水物であるのが好ましく、特に、下記一般式(1)で示される、置換基を有していてもよいヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。

【0015】

【化1】



----- (1)

一般式(1)におけるRは、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシル基である。

【0016】ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が好ましい。アルケニル基としては、これらに対応するアルケニル基が好ましい。アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキ

シ基、ブトキシ基が好ましい。なかでも、Rとしては、入手が容易であることから、メチル基、エチル基が好ましい。

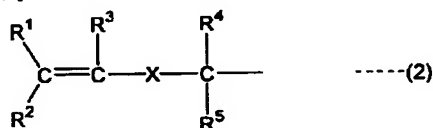
【0017】化合物(B)として、特に、好適なのは、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸である。これらの化合物

(B)は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。この場合の混合比は、要求される硬化物の物性、用途等に応じて任意の比率とすることができる。

【0018】化合物(C)は、ビニルエーテル基および/またはビニルチオエーテル基を、分子内に2個以上有するものであれば、特に限定されない。このような化合物(C)としては、下記一般式(2)で示される官能基を2個以上有する化合物であることが好ましい。

【0019】

【化2】



【0020】一般式(2)におけるR<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数1~10の有機基で、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>またはR<sup>5</sup>は、互いに結合してXを含む複素環を形成していてもよい。R<sup>4</sup>またはR<sup>5</sup>を含みXを含まない環構造を有する化合物を含む。また、Xは酸素原子またはイオウ原子である。ここで、有機基とは、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルカノイルオキシ基、アラキルオキシ基およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の原子団をもって置換されていても置換されていなくてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基である。

【0021】このような一般式(1)で示される官能基は、特に限定させず、例えば、メチルビニルエーテル基、エチルビニルエーテル基、イソプロピルビニルエーテル基、n-プロピルビニルエーテル基、n-ブチルビニルエーテル基、イソブチルビニルエーテル基、2-エチルヘキシルビニルエーテル基、シクロヘキシルビニルエーテル基等のビニルエーテル基及びこれらに対応するビニルチオエーテル基；2, 3-ジヒドロフラニル基、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラニル基、3, 4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラニル基、3, 4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピラニル基、2, 3-ジヒドロベンゾピラニル基、2, 3-ジヒドロベンゾフラニル基等の2位で結合する環状ビニルエーテル基およびこれらに対応する環状ビニルチオエーテル基等を挙げるこ

ができる。

【0022】前記一般式で、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数1~10のアルキル基が好ましく、R<sup>4</sup>またはR<sup>5</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数1~10のアルキル基もしくはアルキレン基が好ましい。(R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>またはR<sup>5</sup>は、互いに結合してXを含む複素環を形成していてもよい。また、R<sup>4</sup>またはR<sup>5</sup>を含みXを含まない環構造を有する化合物を含む。)特に、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>は、それぞれ水素原子であるのが好ましく、R<sup>4</sup>またはR<sup>5</sup>のいずれか一方は、水素原子であるのが好ましい。反応性が向上し、原料入手が容易だからである。

【0023】1分子内に2個以上の前記官能基を有すれば、架橋密度が高く、硬化物の物性に優れる。後述する高分子化合物(プレポリマーを含む)を用いる場合は、用途、要求される硬化物の物性等に応じて、該官能基数を任意に設定できる。

【0024】前記官能基を2個以上有する化合物(b)は、特に限定されず、低分子量(単量体)の化合物でも、高分子化合物(プレポリマーを含む)でも用いることができる。具体的には以下に示す化合物が挙げられる。

1) エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ブタンジオールジイソプロピルエーテル、ペンタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジイソプロピルエーテル、ノナンジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、2, 2-ビス[p-(2-ビニロキシエトキシ)フェニル]プロパン、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサメタノールジオールジビニルエーテル、アクロレイン二量体のチシチエンコエステル等の低分子量多価ビニルエーテルおよびこれらに対応する低分子量多価ビニルチオエーテルが挙げられる。

【0025】2) 前記1)記載の多価ビニルエーテルまたはビニルチオエーテルとポリオール類とをビニルエーテル基等過剰で反応させることで得られるビニルエーテルおよび/またはビニルチオエーテル化合物が挙げられる。ここで、ポリオール類とは、具体的にエタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、オクタンジオールまたはこれらの同族体、相当するオリゴマーエーテル；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール、ビスフェノールA、

レゾルシン、ヒドロキノンまたはこれらの誘導体；トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート；ヒドロキシル基含有エポキシド；ヒドロキシル基含有ポリエーテル；ヒドロキシル基含有ポリエステル；ヒドロキシル基含有ポリアクリル；等のポリオール類が挙げられる。

【0026】3) ヒドロキシル基含有モノビニルエーテルおよび／またはモノビニルチオエーテルと多価イソシアネート化合物との付加体、例えばエチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、1, 4-ブチレングリコールモノビニルエーテル、メタノールジヒドロピラン等およびこれらに対応するビニルチオエーテル化合物と、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12-ドデカンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-または-1, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、バーヒドロ-2, 4'-または-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-および-1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および-2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-または-4, 4'-ジイソシアネート、3, 2-または-3, 4-ジイソシアネート-4'-メチルジフェニルメタン、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4'-トリイソシアネートまたはこれらの低分子量多価イソシアネートのイソシアヌレート型、ビュレット型、ポリオール付加型ポリイソシアネートとの付加体が挙げられる。

【0027】これらの化合物(C)のなかでは、低分子量多価ビニルエーテルおよびこれらに対応する低分子量多価ビニルチオエーテル；ヒドロキシル基含有モノビニルエーテルおよび／またはモノビニルチオエーテルと多価イソシアネート化合物との付加体；が好ましく用いられる。特に、低分子量多価ビニルエーテルおよびこれらに対応する低分子量多価ビニルチオエーテルがコスト低減の観点から、また、ヒドロキシル基含有モノビニルエーテルおよび／またはモノビニルチオエーテルと多価イソシアネート化合物との付加体が物性の調整が容易なことから、好ましく用いられる。

【0028】化合物(C)として前記の高分子ビニルエーテル化合物(またはビニルチオエーテル化合物)を用いる場合の主鎖の分子量は、特に限定されず、組成物の性能、用途等に応じて任意の分子量とすることができる。易解体性の観点からは、化合物(C)の分子量は100~20,000が好ましく、120~10,000がより好ましく、150~5,000が特に好ましい。分子量が低すぎると、化合物(A)との反応性が高くなり、硬化物中のヘミアセタールエステル結合またはヘミ

アセタールチオエステル結合(以下これらを総称して「ヘミアセタール(チオ)エステル結合」という。)の含有率が低くなることがある。逆に分子量が高すぎると、架橋密度が低くなり、硬化物の強度低下を招くことがある。これらのビニルエーテル化合物またはビニルチオエーテル化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。この場合の混合比は、硬化物に要求される物性、用途等に応じて任意の比率とすることができる。

10 【0029】本発明の硬化性樹脂組成物は、一液熱硬化型であり、使用時に加熱することにより、架橋反応が生じて硬化するものである。硬化時の加熱温度は、80℃以上であることが好ましく、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは120℃以上である。80℃未満では、硬化に時間がかかるからである。また、硬化物の物性をより優れたものとするためには、加熱温度は、生成するヘミアセタール(チオ)エステル結合の熱解離温度以下とするのが好ましい。本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物は、加熱することにより、短時間

20 で、軟化または液状化する易解体性の硬化物である。軟化または液状化に要する温度は、化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)の種類、組成比にもよるが、好ましくは150~200℃、より好ましくは160~190℃となるように調整される。200℃より高いと、有毒ガスが発生する場合があります、150℃より低いと、硬化物の耐熱性が低くなることがあるからである。このように、本発明の硬化性樹脂組成物が、硬化後に、軟化または液状化するのには、硬化物が熱解離性のヘミアセタール(チオ)エステル結合を形成し、架橋しているためであると考えられる。本発明の硬化性樹脂組成物において、このヘミアセタール(チオ)エステル結合が形成される反応機構は定かではないが、本発明者らは次のように考えている。

【0030】まず、本発明の硬化性樹脂組成物を、所定の温度に加熱することにより、反応性の高い化合物(A)の有する水酸基と、化合物(B)の有する酸無水物基とが反応する。この反応により、化合物(A)と化合物(B)とは、エステル結合を形成し、生成した化合物(以下「化合物(D)」という。)は、カルボキシル基を有している。該化合物(D)の有するカルボキシル基の数は、反応した水酸基または酸無水物基のモル数とほぼ同じであると考えられる。この反応により生成した化合物(D)の有するカルボキシル基は、次に、化合物(C)の有するビニルエーテル基および／またはビニルチオエーテル基と反応し、熱解離性のヘミアセタール(チオ)エステル結合を形成して架橋する。

【0031】このように、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物は、熱解離性のヘミアセタール(チオ)エステル結合を形成して架橋するものと考えられる。そして、ヘミアセタール(チオ)エステル結合

は、前述のとおり所定の温度に加熱することにより解離するものであるから、該硬化物は、一旦硬化させた後に、熱分解温度よりも低温で、軟化または液状化させることができるので、容易に解体することができる。

【0032】なお、ビニルエーテル基および／またはビニルチオエーテル基は、水酸基とも反応することができ、アセタール結合を形成しうるが、この結合は硬化物の熱分解温度以下では解離することができない。そのため、化合物(A)と化合物(B)との反応が遅れ、化合物(A)と化合物(C)との反応が進行すると、硬化物におけるヘミアセタール(チオ)エステル結合の含有率が低くなり、所望の易解体性が得られなくなる場合も考えられる。

【0033】そこで、ヘミアセタール(チオ)エステル結合の含有率を高めて、硬化物の易解体性を特に優れたものとする場合には、

1) 化合物(B)として、脂環式多価カルボン酸無水物などの反応性の高い化合物を用いる、

2) 化合物(C)として、ヒドロキシル基含有モノビニルエーテルおよび／またはモノビニルチオエーテルと多価イソシアネート化合物との付加体などの高分子ビニルエーテル化合物を用いることが好ましい。

【0034】本発明の硬化性樹脂組成物において、化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)の組成比は、特に限定されない。易解体性の観点からは、化合物(B)の酸無水物基のモル数の合計に対する、化合物(A)の有する水酸基のモル数の合計(以下「水酸基/酸無水物基」と略す。)が、4以下であるのが好ましく、より好ましくは3以下である。4より大きいと、硬化物における熱解離性のヘミアセタールエステル結合の含有率が低くなるため、所定の温度に加熱した際に、硬化物が軟化または液状化しにくくなる場合がある。

【0035】また、化合物(C)の含有量は、含まれるビニルエーテル基および／またはビニルチオエーテル基と、化合物(A)の水酸基とのモル比が、 $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、更には $1.2/1 \sim 1/1.2$ に設定されるのが好ましい。この範囲に設定すれば、反応物に残存タックが少なく、物性も良好である。

【0036】また、本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を損わない範囲で、必要に応じて、他のポリマー、補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料(染料)、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、溶剤、界面活性剤(レベリング剤を含む)、分散剤、脱水剤、防錆剤、接着付与剤、帯電防止剤、フィラー等の添加剤を含有することができる。添加剤の種類および含有量は、所望の物性等により適宜選択される。

【0037】本発明の硬化性樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、上記化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、必要に応じて、添加剤を加え、常温常圧または減圧下で十分に混練し、均一に分散させることによ

り製造される。

【0038】本発明の硬化性樹脂組成物は、所定の温度に加熱することにより、速やかに硬化するものであるが、上記温度未満では反応性は低く、組成物を安定に保持することができる。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化性および貯蔵安定性の両方を満足させることができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物を用いて、被接合物である部材と被接合物である部材とを接合してなる接合部材は、所定の温度に加熱して硬化物を軟化または液状化させることにより、短時間に、容易に解体することができる。この際、硬化物の熱分解温度より低い温度で硬化物を解体することができるので、有毒ガスの発生を伴わず、作業性にも優れている。このような特性を有する本発明の硬化性樹脂組成物は、自動車または土木建築分野の接着剤、シーリング材に好適に使用される。

【0039】つぎに、本発明の第2の態様について説明する。本発明の第2の態様は、硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物を、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱することにより軟化または液状化させて、該硬化物で接合された部材同士を解体することを特徴とする接合部材の易解体方法である。本発明の易解体方法において使用される硬化性樹脂組成物は、第1の態様の硬化性樹脂組成物である。このような硬化性樹脂組成物の硬化物で接合される部材は、特に限定されず、ガラス、金属、木材、他の樹脂組成物からなる硬化物等であってもよい。第1の態様で述べたとおり、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物は、熱解離性のヘミアセタール(チオ)エステル結合を形成して架橋している。そして、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱することにより、該ヘミアセタール(チオ)エステル結合を解離させ、それにより硬化物を軟化または液状化させることができる。

【0040】したがって、本発明の第2の態様によれば、該硬化物で部材と部材とを接合してなる接合部材は、硬化物を $150 \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱することにより軟化または液状化させることにより、短時間で、容易に解体することができる。しかも、解体に際し、有毒ガスの発生を伴わないので作業性に優れており、部材のリサイクルを容易なものとすることができる。また、本発明の第2の態様によれば、本発明の硬化性樹脂組成物を、部材と補強材とを一時的に接着させるための接着剤として使用することにより、補強材を簡単に取り外すことができる。

【0041】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

(実施例1) 分子内に3個の水酸基を有する化合物(分子量500のエステル型トリオール、ダイセル化学工業社製「ブラクセル305」、以下「トリオール」とす

る。)の100重量部、分子内に1個の酸無水物基を有する化合物(大日本インキ化学工業社製「B650」、以下「酸無水物1」とする。)の114重量部、分子内に2個のビニルエーテル基を有する化合物(日本カーバイド社製「CHDVE」、以下「ジビニルエーテル」とする。)の56重量部を、フラスコ中で均一になるまで混合して、組成物を調製した。この組成物の(水酸基/酸無水物基)は、1.0である。

【0042】(実施例2)酸無水物1に代えて、分子内に1個の酸無水物基を有する化合物(ジャパンエポキシレジン社製「YH306」、以下「酸無水物2」とする。)の101重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして組成物を調製した。この組成物の(水酸基/酸無水物基)は、1.4である。

【0043】(実施例3)酸無水物2の添加量を50重量部に変えたこと以外は、実施例2と同様にして組成物を調製した。この組成物の(水酸基/酸無水物基)は、2.8である。

【0044】(比較例1)酸無水物1に代えて、エチルアシッドホスフェート(城北化学工業社製「JP502」、以下「酸性リン酸エステル」とする。)の1重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして組成物を調製した。

【0045】(比較例2)トリオール、酸無水物1に代\*

表 1

\*えて、下記の方法で合成した、分子内に3個のカルボキシル基を有する化合物(以下「トリカルボン酸」とする。)の214重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして組成物を調製した。

<トリカルボン酸の合成>トリオール、酸無水物1を(水酸基/酸無水物基)が1になるように混合し、120℃で5時間かくはん後、目的物を得た。

【0046】つぎに、得られた組成物の熱硬化性、易解体性および貯蔵安定性を評価した。

#### (1) 熱硬化性試験

組成物を、150℃で放置し、硬化するまでの時間(min)を測定した。表面のタックがなくなった時間を硬化時間とした。

#### (2) 易解体性試験

組成物を、150℃で15~30分間加熱して硬化させた後、190℃で、10分間加熱して、液状化し流れたものを○、形状を保っていたものを×として評価した。

#### (3) 貯蔵安定性試験

組成物を、室温で1週間放置し、ゲル化しなかったものを○、ゲル化したものを×として評価した。結果を表1にまとめた。

【0047】

【表1】

(成分単位：重量部)

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
トリオール	100	100	100	100	
酸無水物1	114				
酸無水物2		101	50		
酸性リン酸エステル				1	
トリカルボン酸					214
ジビニルエーテル	56	56	56	56	56
硬化性 (min)	30	15	30	15	10
易解体性	○	○	○	×	○
貯蔵安定性	○	○	○	×	×

【0048】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化性および貯蔵安定性に優れており、その硬化物は、加熱することにより、短時間に軟化または液状化することができる。

※きる。本発明の硬化性樹脂組成物を用いて部材同士を接合してなる接合部材は、有毒ガスの発生を伴うことなく、容易に解体することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C08K 5/1539

5/372

C08L 101/06

識別記号

F I

C08K 5/372

C08L 101/06

B09B 3/00

テーマコード(参考)

ZABZ

F ターム (参考) 4D004 AA07 AA18 AA21 CA02  
4F301 AA30 BF04 BF15 CA24  
4J002 AA051 CF001 CF181 CH021  
ED027 EL136 EL146 EV047  
GJ00 GN00 GT00  
4J029 AA01 AB07 AC01 AE13 AE18  
BA00 BA01 BA02 BA03 BA04  
BA05 BA07 BA08 BA09 BA10  
BD02 BD07A BH01 FC02  
FC03 FC08 JB142 JE072  
JE092 JE142 JE152 JE162  
JE182 JE192 KE17 KJ08



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**